

SEMICONDUCTING BISMUTH-LAYER-FORM STRUCTURE OXIDE AND PTC THERMISTOR ELEMENT

Publication number: JP6163204

Publication date: 1994-06-10

Inventor: OKADA MASUO; HONMA MOTOFUMI; SUU KOUKOU

Applicant: TDK CORP

Classification:

- International: **G01K7/22; H01C7/02; G01K7/16; H01C7/02; (IPC1-7):**
H01C7/02; G01K7/22

- european:

Application number: JP19920331075 19921117

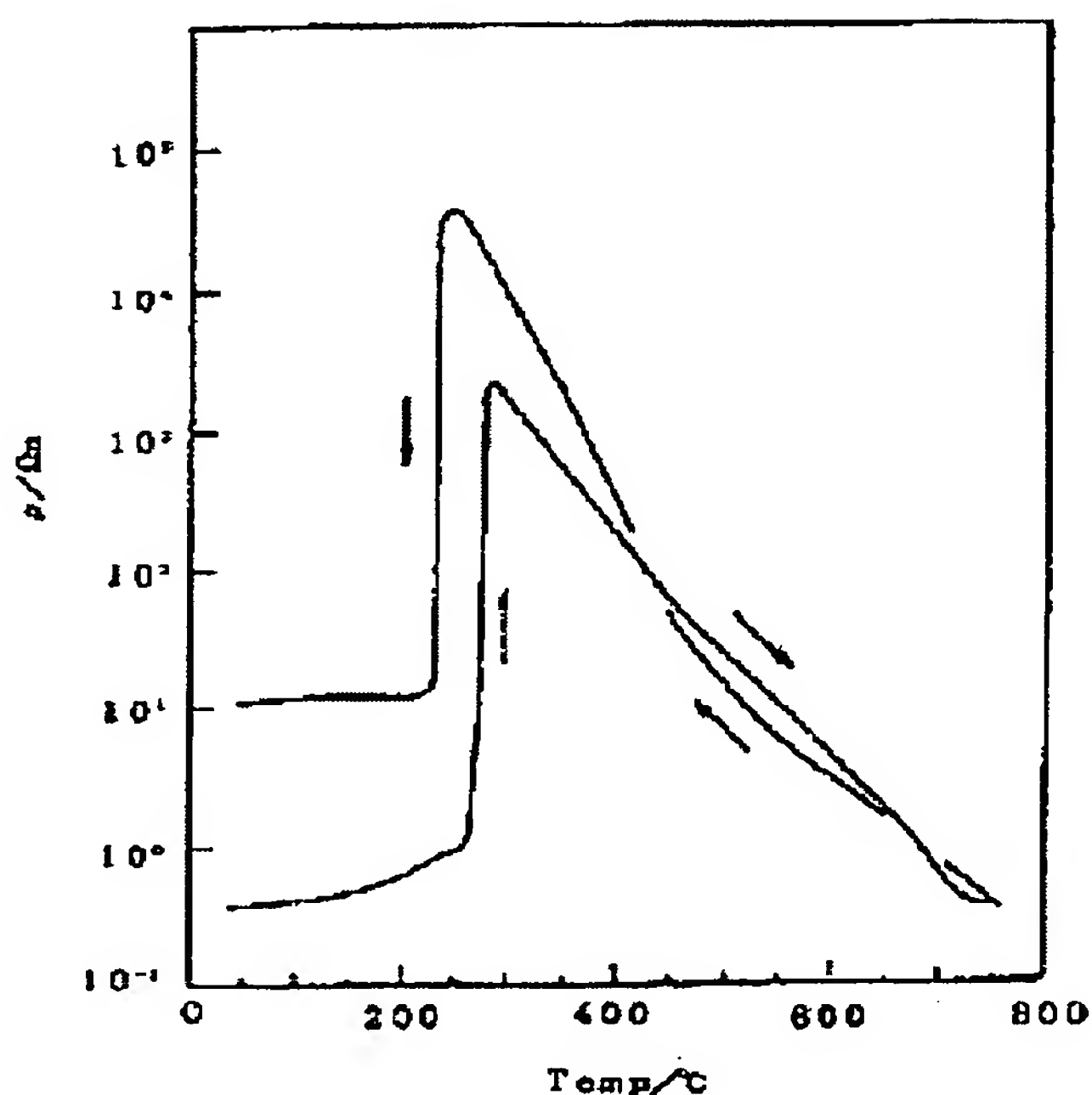
Priority number(s): JP19920331075 19921117

Report a data error here

Abstract of JP6163204

PURPOSE: To obtain a thermistor element having an excellent PTCR characteristic in a different system from the already known ceramics system by a method wherein a bismuth-layer-form structure oxide, which has pseudo perovskite type sub-lattices most of which is known as a ferroelectric substance, is made semiconductive, and a PTCR characteristic is further included.

CONSTITUTION: By adding Nb to Ti of a formula $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and firing it, it is made semiconductive, and by adding Sr to Bi and calcining it, a thermistor element showing a PTCR characteristic can be obtained.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-163204

(43)公開日 平成6年(1994)6月10日

(51)IntCl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01C 7/02

G01K 7/22

Z 7267-2F

審査請求 未請求 請求項の数5(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-331075

(22)出願日 平成4年(1992)11月17日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年5月20日
社団法人日本セラミックス協会発行の「日本セラミックス協会1992年会講演予稿集」に発表

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 岡田 益男

宮城県仙台市太白区八木山南3丁目9-6

(72)発明者 本間 基文

宮城県仙台市太白区八木山南1丁目3-7

(72)発明者 鄒 紅▲こう▼

宮城県仙台市青葉区折立5丁目4-1-205

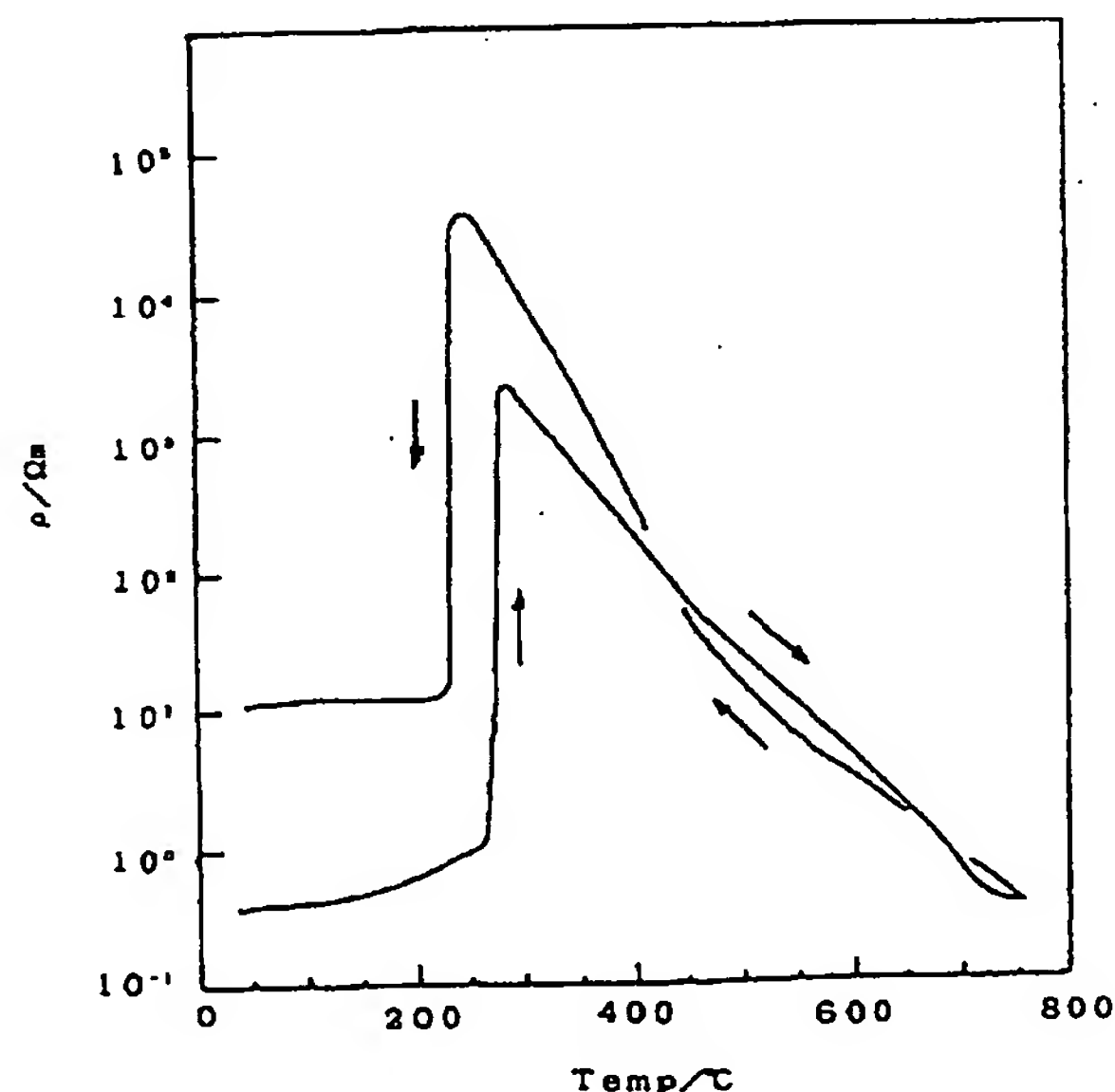
(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 半導体化ビスマス層状構造酸化物およびPTCサーミスタ素子

(57)【要約】

【目的】 擬ペロブスカイト型副格子をもち、その多くが強誘電体として知られるビスマス層状構造酸化物を半導体化し、さらにPTCR特性をもたせることにより、これまでに知られているセラミックス系とは異なる系で、優れたPTCR特性を有するサーミスタ素子を得る。

【構成】 式 $\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3.2}$ のTiに対してNbを添加して焼成することで半導体化し、さらにBiに対してSrを添加して焼成することでPTCR特性を示すサーミスタ素子を得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi 、 Ti 、 O_{12} で表わされる組成において、 Ti の一部が Nb で置換されている半導体化ビスマス層状構造酸化物。

【請求項2】 さらに Bi の一部が Sr で置換されている請求項1の半導体化ビスマス層状構造酸化物。

【請求項3】 式 $(\text{Bi}_{1-y}\text{Sr}_y)$ 、 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)$ 、 O_{12} と表わしたとき、 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ の組成を有する請求項1または2の半導体化ビスマス層状構造酸化物。

【請求項4】 Bi 、 Ti 、 O_{12} で表わされる組成において、 Bi および Ti のそれぞれ一部が、それぞれ Sr および Nb で置換されている半導体化ビスマス層状構造酸化物から形成されたPTCサーミスタ素子。

【請求項5】 式 $(\text{Bi}_{1-y}\text{Sr}_y)$ 、 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)$ 、 O_{12} と表わしたとき、 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.2$ の組成を有する半導体化ビスマス層状構造酸化物から形成された請求項4のPTCサーミスタ素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体化ビスマス層状構造酸化物と、それを用いて正の比抵抗温度係数(PTCR)特性をもつサーミスタ素子とに関する。

【0002】

【従来の技術】近年盛んに研究されている機能性材料の一つにサーミスタがある。サーミスタは比抵抗が温度によって大きく変化する性質を利用した回路素子である。

【0003】サーミスタにはその温度係数によりNTCサーミスタとPTCサーミスタがある。NTCサーミスタは負の温度係数(Negative Temperature Coefficient)をもち、温度上昇と共に比抵抗が減少する材料であり、温度センサーとして温度補償回路等に応用されている。一方、PTCサーミスタは正の温度係数(Positive Temperature Coefficient)をもち、ある特定温度で比抵抗が急激に上昇する材料であり、その性質を利用して、温度制御素子、過電流制御素子、モーターの起動素子、定温度発熱体として広く応用されている。

【0004】このようなPTCサーミスタの代表的なものとして BaTiO_3 系セラミックスがある。 BaTiO_3 はペロブスカイト構造をもつ強誘電体で、PTCR特性は、その相転移温度付近において発現するため、PTCR特性は相転移に基づくものとされている。その発現機構は、結晶粒表面に過剰に存在する酸素や不純物により界面アクセプター準位が形成され、これにより結晶中の電子が捕獲され空乏層ができる。その結晶粒界にショットキー型ポテンシャル障壁が生成し、これがPTCR特性を示す温度(キュリー温度： T_c)以上の温度での高い比抵抗を示す原因と考えられている。一方、 T_c

以下の領域では、自発分極により50%の確率で粒界に負の電荷が存在するためにアクセプターが補償され、障壁の高さが低下するので T_c 以下では低い比抵抗になるものと考えられている。さらに、 T_c 以上では自発分極の消失によりこの障壁の高さが元に戻り、比抵抗が上昇すると推定されている。

【0005】PTCR特性を示す材料として、 BaTiO_3 系セラミックスの他に PbTiO_3 - TiO_2 系セラミックスもまた知られており、これらPTCR特性を発現する材料の共通点はペロブスカイト構造を有する強誘電体で、またこの強誘電体は原子価制御法によって半導体化されることが重要であるとされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、擬ペロブスカイト型副格子をもち、その多くが強誘電体であるビスマス層状構造酸化物を半導体化し、さらにPTCR特性をもたせることにより、これまでに知られているセラミックス系とは異なる系で、優れたPTCR特性を有するサーミスタ素子を得ることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の(1)～(5)の構成によって達成される。

(1) Bi 、 Ti 、 O_{12} で表わされる組成において、 Ti の一部が Nb で置換されている半導体化ビスマス層状構造酸化物。

(2) さらに Bi の一部が Sr で置換されている上記(1)の半導体化ビスマス層状構造酸化物。

(3) 式 $(\text{Bi}_{1-y}\text{Sr}_y)$ 、 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)$ 、 O_{12} と表わしたとき、 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ の組成を有する上記(1)または(2)の半導体化ビスマス層状構造酸化物。

(4) Bi 、 Ti 、 O_{12} で表わされる組成において、 Bi および Ti のそれぞれ一部が、それぞれ Sr および Nb で置換されている半導体化ビスマス層状構造酸化物から形成されたPTCサーミスタ素子。

(5) 式 $(\text{Bi}_{1-y}\text{Sr}_y)$ 、 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)$ 、 O_{12} と表わしたとき、 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.2$ の組成を有する半導体化ビスマス層状構造酸化物から形成された上記(4)のPTCサーミスタ素子。

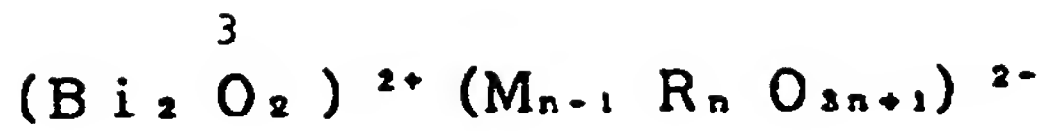
【0008】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0009】ビスマス層状構造酸化物は、図2に示した Bi 、 Ti 、 O_{12} の結晶構造のように、一般に BiO 層と擬ペロブスカイト型副格子層とからなり、その化学式は化1で表わされる。

【0010】

【化1】



n ; 正整数
 $(Bi_2O_2)^{2+}$; BiO層
 $(M_{n-1}R_nO_{2n+1})^{2-}$; ペロブスカイト様格子層

【0011】ここで、MおよびRは以下のような陽イオンの適切な組み合わせから構成される。Mは、 Bi^{3+} 、 La^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等、Rは Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} 等。

【0012】表1にSubbarao [E.C.Subbarao; *

* J. Phys. Chem. Solids, Vol. 23, 665 (1962)] により示された代表的なビスマス層状構造酸化物の諸性質を示す。なお、化合物欄に(F)を付記したものは強誘電的ヒステリシスループが観測された化合物である。

【0013】

【表1】

表 1

n	化合物	比誘電率 25℃	キュリー点 (℃)	C (10 ⁵ ℃)	キュリー-ワイス定数 θ (℃)	圧電定数 d ₃₃ (10 ⁻¹² C/N)
2	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ (F)	180	335	2.0	190	23
	BaBi ₂ Ta ₂ O ₉	400	110	-	-	1
	PbBi ₂ Ta ₂ O ₉ (F)	180	430	0.37	325	5
	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (F)	200	675	0.4	655	20
3	SrBi ₄ Ta ₄ O ₁₅ (F)	190	530	0.68	485	15
	BaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ (F)	150	395	2.5	335	12
	PbBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	220	570	1.4	552	23
	CaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	120	-	-	-	1
5	Na _{0.5} Bi _{4.5} Ti ₄ O ₁₅	200	655	0.79	610	10
	K _{0.5} Bi _{4.5} Ti ₄ O ₁₅	140	550	0.74	515	10
	Sr ₂ Bi ₄ Ti ₆ O ₁₈ (F)	280	285	0.47	255	25
	Ba ₂ Bi ₄ Ti ₆ O ₁₈ (F)	360	325	-	-	1
	Pb ₂ Bi ₄ Ti ₆ O ₁₈ (F)	400	310	4.1	280	25

【0014】本発明のPTCR特性を持つビスマス層状構造酸化物は、これらのうちから式Bi₂Ti₂O₇により表わされる強誘電体のBiに対しSrを添加し、さらにTiに対してNbを添加することで半導体化したも

のである。

【0015】半導体化は、BaTiO₃系セラミックスおよびPbTiO₃-TiO₂系セラミックスではNbを添加することで行われ、本発明の対象であるBi、T

(4)

5

i, O_{12} でもNbをTiに対し、例えば20mol%までの範囲で添加することにより半導体化する。

【0016】半導体化したビスマス層状構造酸化物を調製する方法は、一般的な固相反応法を用いればよい。その一例を示すと、原料を秤量し、めのう製の玉石を用いたボールミルにより、例えばエタノール中で湿式混合後、750℃で3時間の仮焼を行う。仮焼後の試料はボールミルにより前記と同様に湿式粉碎した後乾燥し、約1.4t/cm²の成形圧によって約10mmφ×5mmの円柱状に成形し、昇温速度300℃/h、降温速度200℃/hとして1000~1150℃、2時間、Ar雰囲気中で焼成すればよい。

【0017】半導体化を確認するために、Tiに対するNbの添加量は0.05~20mol%として、式 $Bi_{1-x}(Ti_{1-x}Nb_x)O_{12}$ で表わしたとき $x=0.005\sim0.2$ のビスマス層状構造酸化物を焼成温度1100℃で、前記条件で焼成して作成した。

【0018】得られたビスマス層状構造酸化物の30℃での比抵抗($\rho_{30}/\Omega m$)は、Tiに対するNbの添加量が前記式で表わす $x=0.05$ のとき、最小値($\rho_{30}=1\times 10^{-1}\Omega cm$)を示し、 $x=0.0005\sim0.2$ で、好ましくは $x=0.001\sim0.2$ の範囲で半導体化することを確認した。

【0019】また、さらに、式 $(Bi_{1-y}Sr_y)(Ti_{1-x}Nb_x)O_{12}$ で表わしたとき、 $x=0.0005\sim0.2$ で、さらに $0\leq y\leq 0.2$ のビスマス層状構造酸化物を前記条件で焼成したものも同様に半導体化することを確認した。

【0020】式 $Bi_{1-x}(Ti_{1-x}Nb_x)O_{12}$ で表わしたとき、 $x=0.05$ と $x=0.1$ との組成で焼成して得たビスマス層状構造酸化物の、30℃での比抵抗($\rho_{30}/\Omega m$)の焼成温度依存性を図3に示すと、焼成温度が高くなるにつれて30℃での比抵抗($\rho_{30}/\Omega m$)が低下している。

【0021】さらに、式 $Bi_{1-x}(Ti_{1-x}Nb_x)O_{12}$ の組成を焼成したときの、ビスマス層状構造酸化物のX線回折結果を示した図4より、このビスマス層状構造酸化物は $Bi_2Ti_2O_{11}$ と $Bi_2Ti_2O_{11}$ の2相か

らなると考えられる。
【0022】30℃での比抵抗($\rho_{30}/\Omega m$)は、直流二端子法を用い、In-Ga液体電極を試料に塗布してオーミック接合を得て、大気中30℃で、定電圧電源/モニタ(アドバンテスト; TR-6143)を用いて5mV/cmの電界を試料に印加して測定し、化2により算出すればよい。

【0023】

【化2】

$$\rho = (E/I) \times (S/h)$$

E; 印加電圧

I; 試料を流れる電流

S; 試料の断面積

h; 試料の高さ

【0024】また、X線回折は、室温において、X線デフракトメーター(Rigaku Rad-BSystem)を使用し、X線はCuK α 線($\lambda=0.15406nm$)を用い、加速電圧30kV、電流密度20mAの条件で分析すればよい。

【0025】次に、このビスマス層状構造酸化物のTiに対しNbを、Biに対しSrを添加し、式 $(Bi_{1-y}Sr_y)(Ti_{1-x}Nb_x)O_{12}$ で表わしたとき、 $0.0005\leq x\leq 0.2$ 、 $0<y\leq 0.5$ で示される組成の試料を焼成して得た半導体化ビスマス層状構造酸化物を、前記30℃での比抵抗($\rho_{30}/\Omega m$)測定法に準じて、測定温度を昇温速度約5℃/minとし、降温は炉冷することにより比抵抗($\rho/\Omega m$)を測定すると、約270℃付近で比抵抗の上昇が測定され、PTCR特性を示す。

【0026】このようなPTCR特性を示すビスマス層状構造酸化物を調製する方法は、前記半導体化したビスマス層状構造酸化物を調製する方法に準じればよい。

【0027】PTCR特性を示すビスマス層状構造酸化物のTiに対するNbの添加量は、式 $(Bi_{1-y}Sr_y)(Ti_{1-x}Nb_x)O_{12}$ で表わしたとき、 $x=0.0005\sim0.2$ で、好ましくは $x=0.001\sim0.2$ 、さらに好ましくは $x=0.05$ 程度、さらにBiに対するSrの添加量は、前記式で $0<y\leq 0.5$ 、特に $0<y\leq 0.2$ 、さらには $0.0005\leq y\leq 0.2$ で、さらに好ましくは $0.05\sim0.2$ である。Tiに対するNbの添加量が多すぎるとビスマス層状構造酸化物は30℃での比抵抗($\rho_{30}/\Omega m$)値が高く、また含まれていなくても半導体化しない。

【0028】Biに対するSrの添加量は、多すぎても比抵抗増大比が小さいためPTCR特性を有するサーミスタ素子として実用上適当でなく、また、Srを添加しない系では、本発明に使用している調製条件ではPTCR特性を示さない。

【0029】PTCR特性を示すビスマス層状構造酸化物の焼成温度は、1125℃程度以上1175℃程度以下である。温度が高すぎると焼成時に熔融し、低すぎると比抵抗増大比が小さく、PTCR特性を有するサーミスタ素子として実用上適当ではない。

【0030】焼成時間は1~2時間である。焼成時間が長すぎると、昇温過程と降温過程の30℃での比抵抗($\rho_{30}/\Omega m$)の変動が大きくなるためPTCR特性の安定性が悪く、短すぎると比抵抗増大比が小さくなってPTCR特性を有するサーミスタ素子として実用上適当

ではない。

【0031】前記、式 $(\text{Bi}_{1-y}\text{Sr}_y)$ 、 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)$ 、 O_{1z} で示される構成をもち、 $x=0.05$ とし、 $y=0.2, 0.15, 0.1, 0.05$ および0としたときの半導体化ビスマス層状構造酸化物のX線回折図を代表例として図5に示す。本発明のPTCR特性をもつ半導体化ビスマス層状構造酸化物は Bi 、 Ti 、 O_{1z} 相と SrBi 、 Ti 、 O_{1z} 相よりなっており、 Sr の添加量が増加するに従って SrBi 、 Ti 、 O_{1z} 相が増加するものである。

【0032】

【実施例】次に本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0033】原料粉末は Bi_2O_3 （99.9%、高純度化学研究所）、 TiO_2 （99%up、高純度化学研究所）、 SrCO_3 （99.9%、レアメタリック）および Nb_2O_5 （99.9%、和光純薬工業）を使用し、この原料粉末を用いて前記の方法で作成し、混合物*

表 2

	x	$\rho_{30}/\Omega\text{m}$
1 (比較例)	0	1×10^8
2	0.001	8×10^8
3	0.01	1×10^9
4	0.02	3×10^9
5	0.05	1×10^{-1}
6	0.1	3×10^{-1}

【0038】表2より、 Ti に Nb を添加した本発明のビスマス層状構造酸化物は、半導体化していることが明らかである。

【0039】＜実施例2＞ Ti に対する Nb の添加量と、 Bi に対する Sr の添加量とを、式 $(\text{Bi}_{1-y}\text{Sr}_y)$ 、 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)$ 、 O_{1z} の x および y と表わしたとき、 x は、 30°C での比抵抗 $(\rho_{30}/\Omega\text{m})$ 値が最小値を示した0.05とし、 y を0.05、0.1、0.15および0.2に変化させ、焼成温度を $1100 \sim 1175^\circ\text{C}$ の間で変化させ、焼成時間を1および2時間として Ar 中で焼成し、半導体化ビスマス層状構造酸化物を調製した。

*粉末を約 $10\text{mm}\phi \times 5\text{mm}$ の円柱状に成形して以下のそれぞれの条件で焼成して試料を得た。

【0034】＜実施例1＞ Ti に対する Nb の添加量を、式 Bi 、 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)$ 、 O_{1z} の x と表わしたとき、 x を0.001、0.01、0.02、0.05および0.1に変化させ、焼成温度を 1100°C 、焼成時間2時間として Ar 雰囲気中で焼成し、ビスマス層状構造酸化物を調製した。

【0035】＜比較例1＞実施例1の x を0とし、他は実施例1と同様にビスマス層状構造酸化物を調製した。

【0036】実施例1および比較例1で得られたビスマス層状構造酸化物について、前記の方法で 30°C での比抵抗 $(\rho_{30}/\Omega\text{m})$ を測定した。その結果を表2に示す。なお、前記PTCR特性測定法に従ってPTCR特性を測定したが、いずれの試料もPTCR特性は認められなかった。

【0037】

【表2】

【0040】＜比較例2＞実施例2の y を0とし、他は実施例2と同様にして半導体化ビスマス層状構造酸化物を調製した。

【0041】実施例2および比較例2で得られた各半導体化ビスマス層状構造酸化物について、前記の方法で昇温させてその比抵抗温度係数特性を測定した。

【0042】その結果を表3に、また代表例として $x=0.05$ 、 $y=0.1$ で、焼成温度 1150°C 、焼成時間2時間の比抵抗温度特性図を図1に示す。

【0043】

【表3】

	x	y	温度 (°C)	時間 (hr)	PTCR特性 発現温度 (°C)	変化桁数	備考
1 (比較例)	0.05	0	1100	2	—	—	PTCR特性無し
2	0.05	0.05	1125	2	270	1.5	
3	0.05	0.05	1150	2	270	3	
4	0.05	0.1	1125	2	270	2	
5	0.05	0.1	1150	2	270	3	
6	0.05	0.15	1125	2	235	2	
7	0.05	0.15	1150	2	270	5	
8	0.05	0.15	1175	2	265	4	
9	0.05	0.2	1125	2	270	1	
10	0.05	0.2	1150	2	270	1	
11	0.05	0.2	1175	2	270	1.5	
12	0.05	0.1	1150	1	270	3	

【0044】表3の結果より、本発明の半導体化ビスマス層状構造酸化物は、いずれもPTCR特性を示すことがわかる。

【0045】

【発明の効果】本発明により、Bi, Ti, O₁₂のTiに対してNbを添加することで半導体化することができ、さらに半導体化したビスマス層状構造酸化物の、Biに対してSrを添加することでPTCR特性をもたせることができる。

【0046】本発明のビスマス層状構造酸化物の半導体化およびPTCR特性を持つ半導体化ビスマス層状構造酸化物により、これまでに知られているセラミックス系とは異なる系で、優れたPTCR特性を有するサーミスタ素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(Bi_{0.9}Sr_{0.1})₄(Ti_{0.95}Nb_{0.05})₂O₁₂の試料を1150°C、2時間、Ar中で焼成後のビスマス層状構造酸化物の比抵抗温度特性を示す図である。

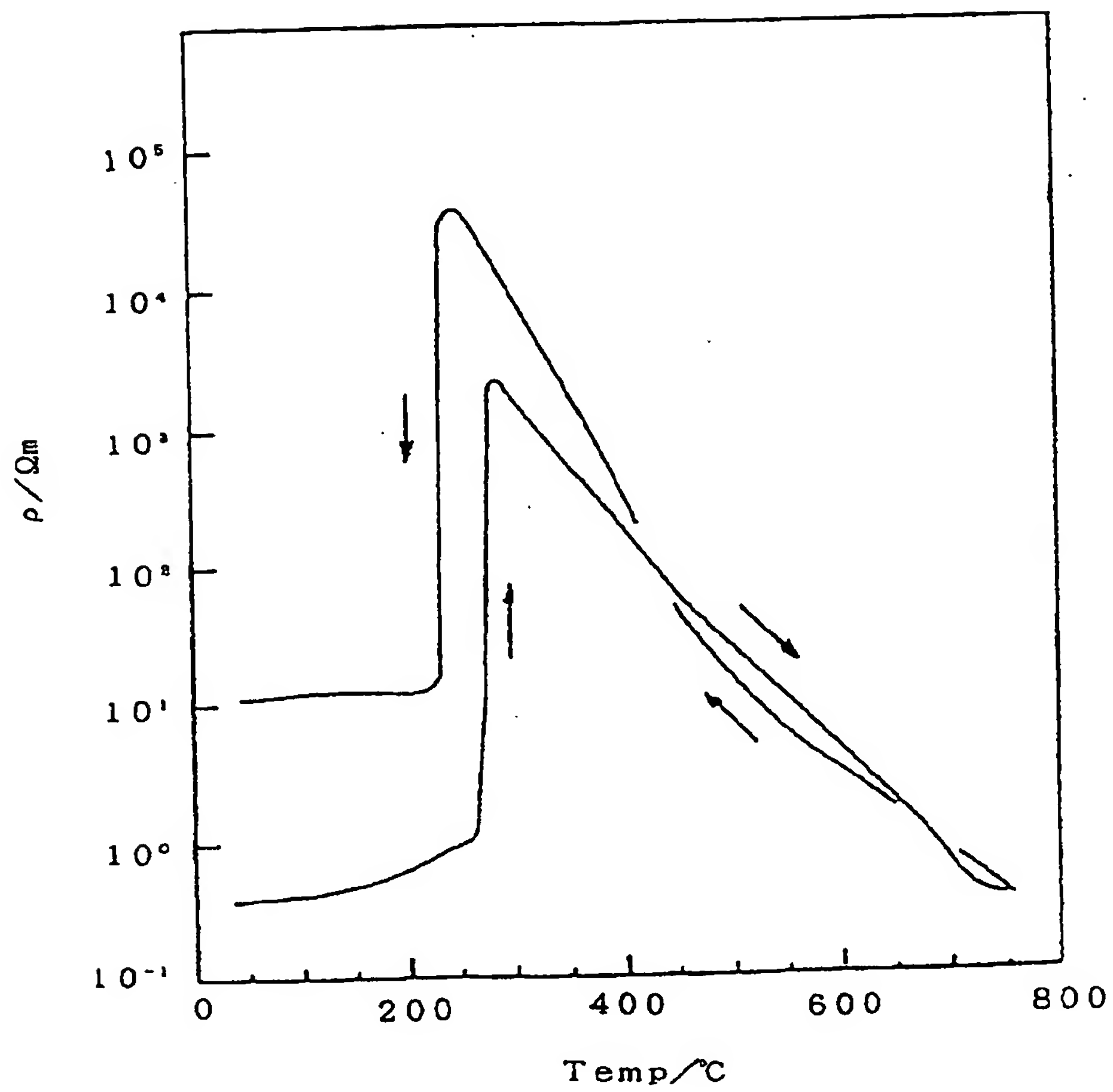
【図2】Bi, Ti, O₁₂の結晶構造を示す図である。

【図3】Bi, (Ti_{1-x}Nb_x)₂O₁₂のx=0.05および0.1の試料をAr中で焼成後の、30°Cでの比抵抗と焼成温度との関係を示す図である。

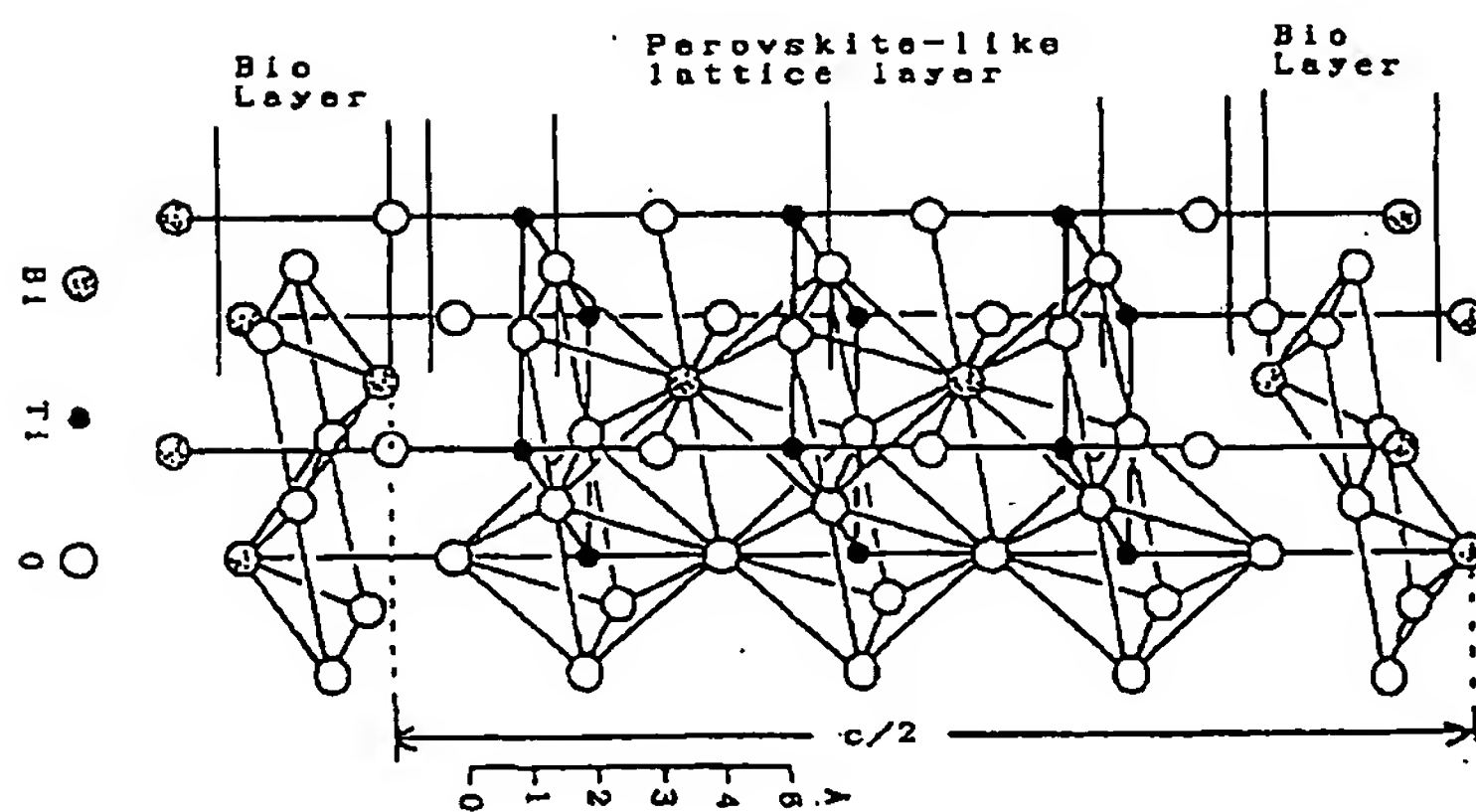
【図4】Bi, (Ti_{1-x}Nb_x)₂O₁₂の試料を1050°C、2時間、Ar中で焼成後のX線回折パターンを示す図である。

【図5】(Bi_{1-y}Sr_y)₄(Ti_{0.95}Nb_{0.05})₂O₁₂のy=0.2, 0.15, 0.1, 0.05および0の試料を1150°C、2時間、Ar中で焼成後のX線回折パターンを示す図である。

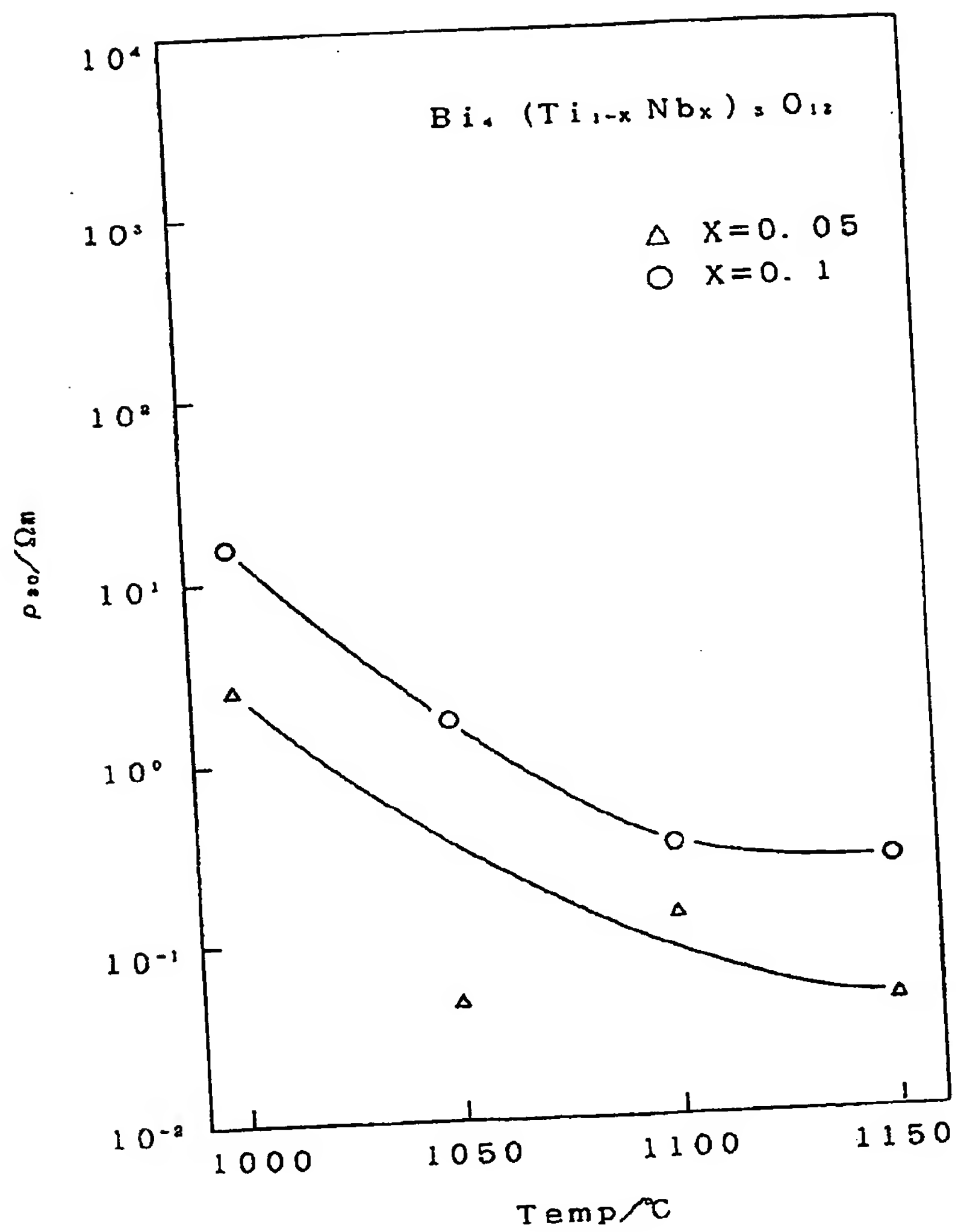
【図1】



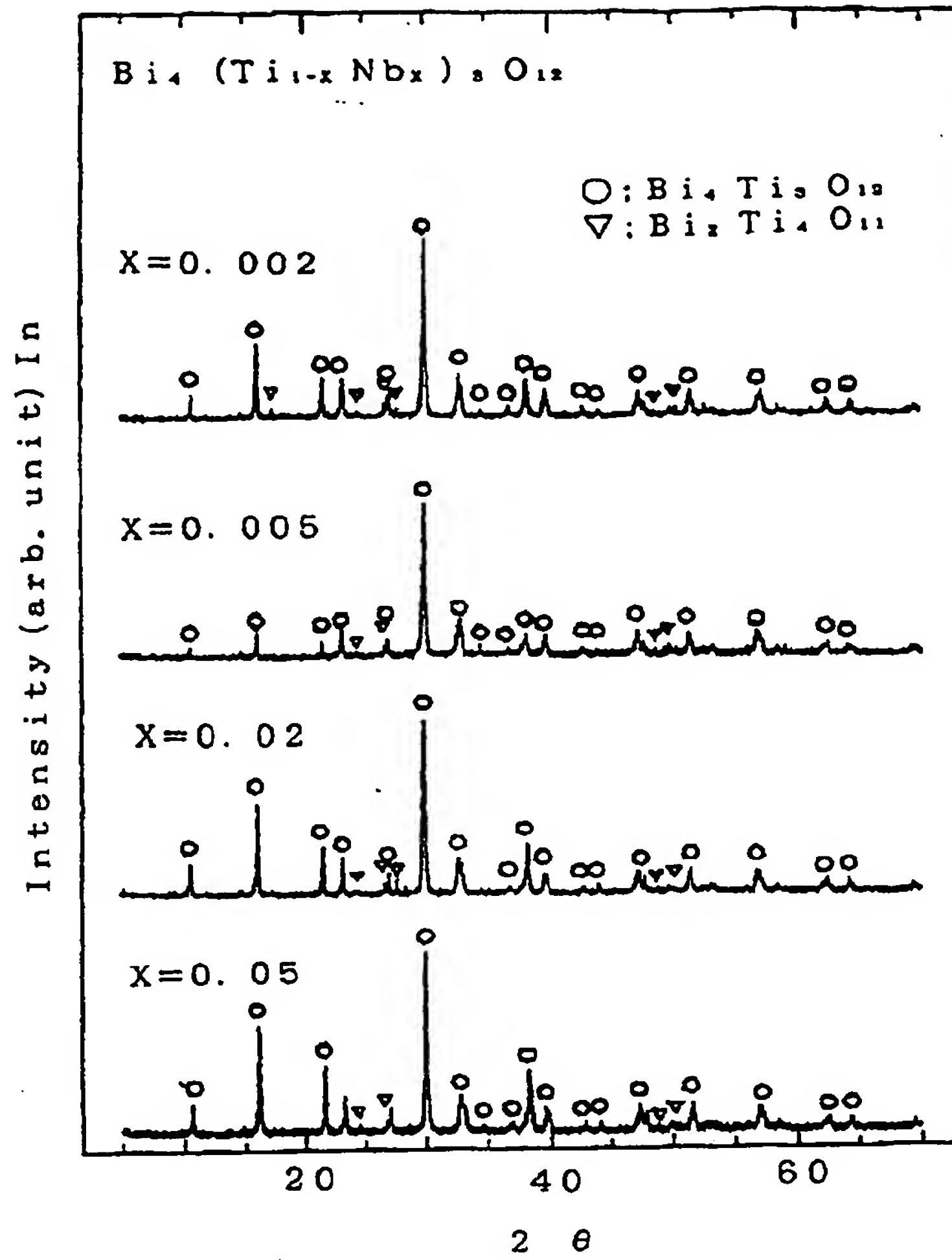
【図2】



【図3】



【図4】



(10)

【図5】

